第 38 卷第 4 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.38, No.4
2017 年 4 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Apr., 2017

WFGD 系统中 pH 对 Hg^{2+} 还原释放机理的实验研究

常 林[1] 杨建平[1] 余学海[1,2] 田 冲[1] 张军营[1] 赵永椿[1] 郑楚光[1]

(1. 煤燃烧国家重点实验室，华中科技大学能源与动力工程学院，武汉 430074；
2. 神华国华电力研究院，北京 100025)

摘 要 湿法脱硫系统对燃煤电站烟气中的 Hg^{2+} 具有良好的脱除作用，但 Hg^{2+} 在脱硫系统内会被还原变为 Hg^0 再次释放，造成汞的二次污染。本文系统研究了不同 pH 值条件下，温度、SO_3^{2-} 浓度以及 O_2 浓度对 Hg^{2+} 的还原再释放的影响。实验结果表明：相同 pH 值条件下，温度的升高会极大地促进 Hg^{2+} 的还原释放，溶液中 SO_3^{2-} 离子浓度的增大会与 Hg^{2+} 反应生成 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 从而抑制了 Hg^{2+} 的还原；pH 降低会造成配合物 $HgSO_3$ 的质子化，促进 Hg^0 的再释放。O_2 的存在会破坏 $Hg(SO_3)_2^{2-}$ 的稳定性，并且 O_2 浓度越高这种破坏作用越明显，从而增强 Hg^{2+} 的还原再释放。同时，在较高 pH 值环境下，溶液中 SO_4^{2-} 含量较高进而抑制 Hg^{2+} 的释放。

关键词 Hg^{2+} 还原；pH 值；SO_3^{2-} 浓度；湿法脱硫系统；煤燃烧

中图分类号: TK123 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253–231X(2017)04–0885–05

The Experimental Study on the Effect of pH Value on Hg^{2+} Reduction Mechanism in the Wet Flue Gas Desulphurization System

CHANG Lin[1] YANG Jian-Ping[1] YU Xue-Hai[1,2] TIAN Chong[1] ZHANG Jun-Ying[1] ZHAO Yong-Chun[1] ZHENG Chu-Guang[1]

(1. *State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, HuaZhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;*
2. *Shenhua Group China (Beijing) Electric Power Research Institute Co., Ltd., Beijing 100025, China*)

Abstract The wet flue gas desulphurization (WFGD) system could effectively remove Hg^{2+} from coal combustion flue gas. However, the Hg^{2+} couldbe reduced in WFGD system, resulting in Hg^0 re-emission. In this work, the interaction between Hg^{2+} and SO_3^{2-} in aqueous phase was studied by means of controlling the pH value. The operating temperature, the concentration of SO_3^{2-} and O_2 were investigated. The experiment results indicated that the Hg^{2+} reduction was promoted with the increase of operating temperature, while the increase of SO_3^{2-} concentration would inhibit Hg^{2+} reduction by forming the complex $Hg(SO_3)_2^{2-}$. Lower pH value enhanced the re-emission of Hg^0 for the reason that complex $HgSO_3$ was apt to decompose due to its protonation. The presence of O_2 would break the stabilization of $Hg(SO_3)_2^{2-}$ resulting in Hg^{2+} re-emission. In the meanwhile, more SO_4^{2-} contributed by higher pH value, which would help the inhibition of Hg^{2+} emission.

Key words Hg^{2+} reduction; pH value; SO_3^{2-} concentration; WFGD; coal combustion

0 引 言

煤炭在一段时间内将仍然扮演我国能源支柱的角色，而我国煤炭平均含汞量达 0.22 mg/kg，世界范围内仅 2010 一年全球人为汞排放量达到 2319.7 t[1]。燃煤烟气中的汞主要有三种形态，气态元素单质汞 (Hg^0)、气态二价离子汞 (Hg^{2+}) 和固态颗粒附着汞 (Hg^p)。其中单质汞和二价汞的比例主要取决于煤的种类、燃烧条件、温度及烟气组成等因素。烟气中氧化态汞的化合物主要是 $HgCl_2$ 和 HgO，氧化态汞的化合物具有较好的水溶性和化学反应活性容易被燃煤电站现有设备脱除，尤其在经过湿法脱硫系统 (Wet Flue Gas Desulfurization, WFGD) 后，绝大多数的二价汞都会被吸收 [2]。烟气中 Hg^{2+} 在被

收稿日期：2016-12-16; **修订日期**：2017-03-18
基金项目：973 国家基金项目 (No.2014CB238904)；国家自然科学基金资助项目 (No.51376074；No.51506066)
作者简介：常 林 (1990–)，男，博士，主要从事煤燃烧汞的排放控制研究。 **通信作者**：张军营，教授，E-mail：jyzhang@hust.edu.cn

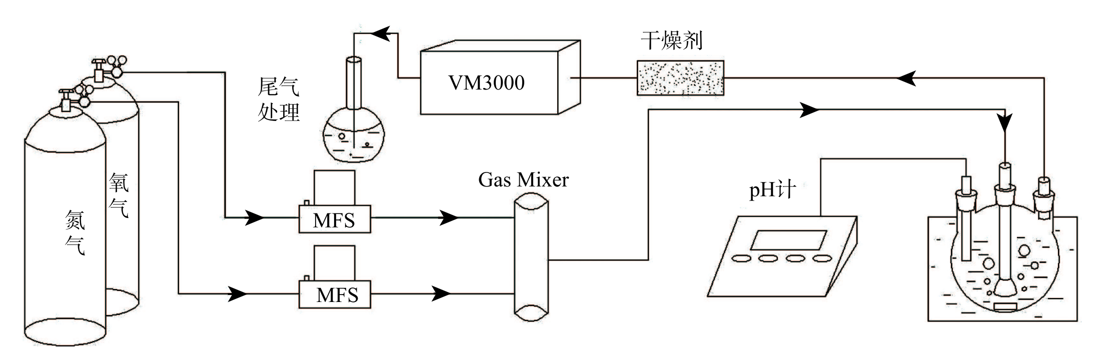


图 1 实验系统图
Fig. 1 Schematic of reaction system

WFGD 系统高效吸收后会再次以 Hg^0 的形式释放出来，有学者指出，燃烧烟煤的湿法脱硫系统 Hg^{2+} 的脱除率达到 87%，但是 Hg^0 的浓度在经过湿法脱硫系统后增加了约 40%[3]。Li 等也指出经过湿法脱硫系统后，元素汞的再释放率达到 257%[4]。燃煤烟气组分复杂，Hg^{2+} 的还原释放机理目前并没有确切理论证明，S(IV) 被认为是导致 Hg^{2+} 还原再释放的主要因素。Chang 等 [5] 对 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- 比例和不同 S(IV) 含量对 Hg^{2+} 还原释放影响进行了研究，指出 Hg^{2+} 会被 S(IV) 还原导致 Hg^0 再次释放。Omine 等 [6] 也指出 S(IV) 离子参与了 Hg^{2+} 还原为 Hg^0 的过程，造成 Hg^0 再次释放。

本文主要研究不同 pH 值下，温度、SO_3^{2-} 浓度以及 O_2 浓度条件对 Hg^{2+} 还原再释放的影响，探讨 Hg^{2+} 的还原释放机理。

1 实验

1.1 实验系统

实验系统由配气系统、反应系统、检测系统和尾气处理系统组成。N_2 作为平衡气将配气系统中的气体送入反应系统。反应系统包括水浴锅、三口烧瓶和 pH 电极。实验中管路缠绕电加热带防止水汽冷凝。监测系统包括 pH 在线监测仪和 VM3000 汞蒸气在线监测仪。实验中采用的汞源为硝酸汞的标准溶液，单组实验 Hg^{2+} 添加量为 100 μg。

1.2 实验工况实验

实验主要考察不同 pH 值下，温度、SO_3^{2-} 浓度、O_2 浓度对 Hg^{2+} 在模拟脱硫浆液中还原释放的影响。pH 值通过添加 NaAC-HAC 缓冲液进行控制。具体实验条件参见表 1。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件下温度对 Hg^{2+} 还原的影响

实验温度 50°C，在不同 pH 条件下 Hg^0 的释放曲线见图 2。实验结果表明 pH 的降低会促进 Hg^0 的释放。这是因为当 pH 降低时溶液中的 HSO_3^-/SO_3^{2-} 比例增大，溶液中的 S(IV) 主要以 HSO_3^- 形式存在 [6]，系统中 HSO_3^- 浓度增加造成 Hg^{2+} 更容易发生反应 (1) 和 (2)[7]。另外，pH 值降低会使得配合物 $HgSO_3$ 质子化从而形成 $HgSO_3H^+$，$HgSO_3H^+$ 相对于 $HgSO_3$ 的稳定性更低，更加容易分解产生 Hg^0[8]

$$Hg^{2+}_{(aq)}+HSO^-_{3\,(aq)} \rightarrow HgSO_{3(aq)}+H^+_{(aq)} \quad (1)$$

$$HgSO_{3(aq)} \rightarrow Hg^0_{(aq)}+S(VI) \quad (2)$$

$$HgSO_{3(aq)}+H^+_{(aq)} \rightarrow HgSO_3H^+ \quad (3)$$

表 1 实验条件参数表

Table 1 Experiment condition parameters

温度/°C	45，50，55
pH	3∼5
SO_3^{2-} 浓度/mmol·L^{-1}	1.0，2.0，3.0，5.0，10.0
O_2 浓度/%	3，6，9，12

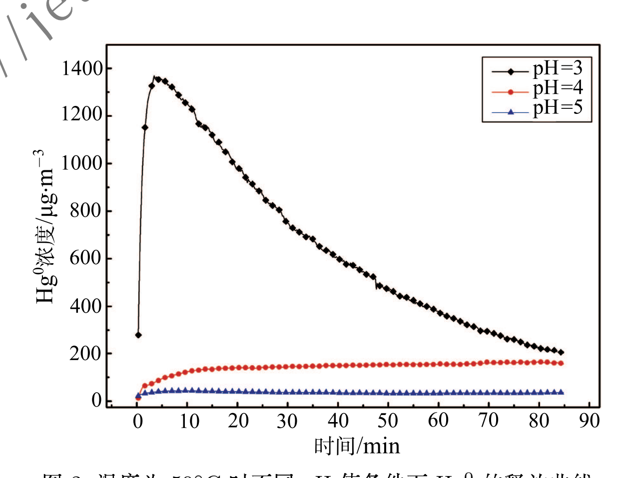


图 2 温度为 50°C 时不同 pH 值条件下 Hg^0 的释放曲线
Fig. 2 Hg^0 emission concentration under different pH values at temperature 50°C

图 3 为实验温度分别为 45°C、50°C 和 55°C，pH 为 3 时 Hg^0 的释放曲线。图 4 为 45°C、50°C 和 55°C

时 Hg^0 的释放量。随着温度的增大 Hg^{2+} 还原释放增强，温度平均升高 5°C，Hg^0 的释放量平均增加 78.5%。

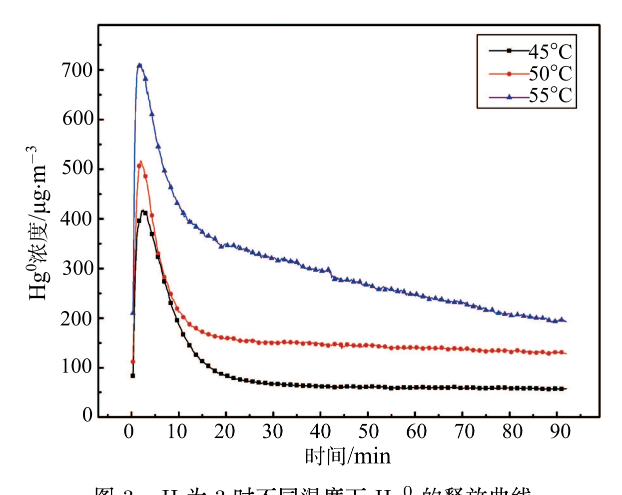


图 3　pH 为 3 时不同温度下 Hg^0 的释放曲线

Fig. 3　Hg^0 emisson concentration at pH=3 with defferent temperatures

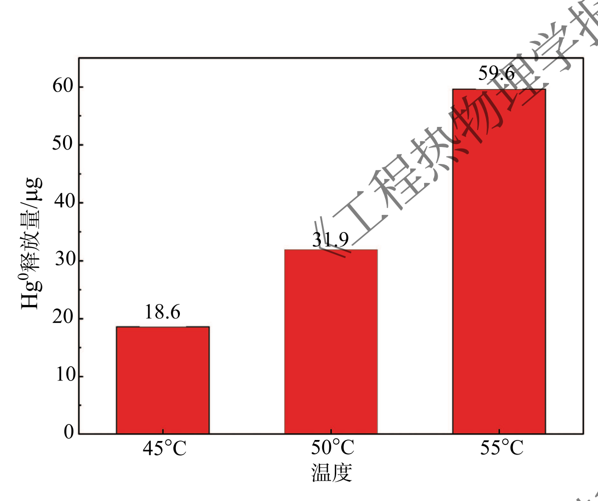


图 4　pH 为 3 时不同温度下 Hg^0 的释放量

Fig. 4　Hg^0 emission content at pH=3 with different temperatures

这是由于温度的升高提高了含汞化合物的化学反应活性。pH 降低，HSO_3^- 的浓度增加，促进 Hg^0 的释放。另外，$HgSO_3$ 的质子化作用形成的 $HgSO_3H^+$ 在液相中不稳定容易分解，这使得 Hg^{2+} 更加容易发生还原反应，被还原为 Hg^0 释放。

2.2　不同 pH 下 SO_3^{2-} 浓度对 Hg^{2+} 还原的影响

pH=3 时的实验结果表明，随 SO_3^{2-} 浓度的增大，Hg^0 的释放减弱 (图 5)。实验过程 Hg^0 释放量见图 6。增大 SO_3^{2-} 浓度会抑制 Hg^0 的释放，SO_3^{2-} 浓度从 1.0 mmol·L^{-1} 增大到 10.0 mmol·L^{-1} 时，Hg^0 的释放量减少了 91.54%。这可能是随着 SO_3^{2-} 浓度的增大，系统中 Hg^{2+} 和 SO_3^{2-} 通过式 (3) 反应生成了稳定的 $Hg(SO_3)_2^{2-}$[9]，SO_3^{2-} 浓度平均增加 1.0 mmol·L^{-1}，Hg^0 的释放量降低约 25%。另外，在溶液中 SO_3^{2-} 浓度较低时，$HgSO_3$ 更加容易通过式 (4) 分解造成 Hg^0 的释放。

$$Hg^{2+}_{(aq)}+2SO^{2-}_{3(aq)} \leftrightarrow Hg(SO_3)^{2-}_{2(aq)} \tag{4}$$

$$HgSO_{3(aq)} \rightarrow Hg^0+SO^{2-}_{4(aq)} \tag{5}$$

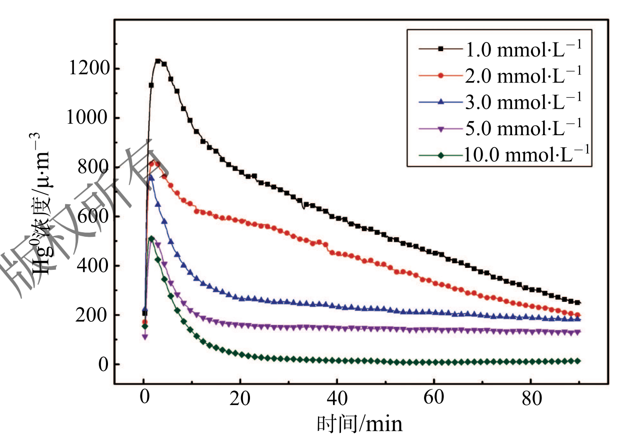


图 5　pH 为 3 时不同 SO_3^{2-} 浓度下 Hg^0 的释放曲线

Fig. 5　Hg^0 emission concentration at pH=3 with different SO_3^{2-} concentration

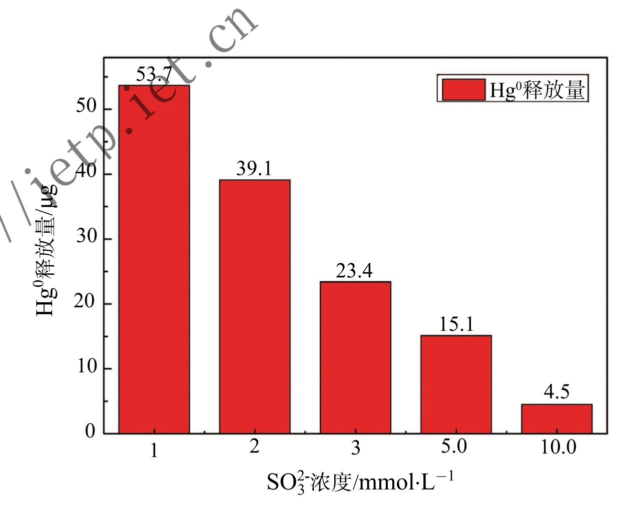


图 6　pH 为 3 时不同 SO_3^{2-} 浓度下 Hg^0 的释放量

Fig. 6　Hg^0 emission content at pH=3 with different SO_3^{2-} concentration

固定 SO_3^{2-} 浓度为 5 mmol·L^{-1}，调整溶液 pH 值分别为 3、4 和 5，考察 Hg^{2+} 还原释放情况。实验结果 (图 7) 表明，Hg^0 的还原释放随 pH 的降低而增强。在 pH 值为 5 时，Hg^0 释放浓度仅为 6.9 μg·m^{-3}。pH 值为 4 时，Hg^0 的释放浓度增大约 2 倍。

在 pH 为 3 时，反应进行 90 min 后，Hg^0 释放浓度仍然高达 131.3 μg·m^{-3}。

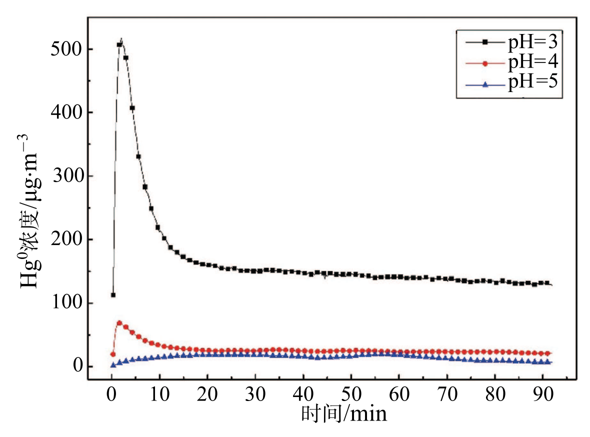


图 7 在 SO_3^{2-} 浓度为 5 mmol·L^{-1} 纯 N_2 条件下不同 pH 值 Hg^0 释放曲线

Fig. 7 Hg^0 emission concentration at different pH values with SO_3^{2-} concentration 5 mmol·L^{-1} and pure N_2

2.3 不同 pH 下 O_2 浓度对 Hg^{2+} 还原的影响

在 pH 为 5 的条件下向系统中通入 O_2，结果如图 8。实验结果表明，当 O_2 通入后，Hg^0 释放开始缓慢增强，浓度达到 130 μg·m^{-3} 释放减弱，最终和纯 N_2 气氛一致基本不释放。随 O_2 浓度的增大，转折点提前，这是由于 HSO_3^- 在系统中存在平衡反应 (5)，HSO_3^- 会被 O_2 氧化为 SO_4^{2-}，见反应 (6)。随着反应的进行 HSO_3^- 的量逐渐减少。加入 Hg^{2+} 后消耗系统中大量游离的 HSO_3^-，在 pH 为 4 和 5 时，系统中少量的 SO_3^{2-} 会转化为 HSO_3^- 作为补充，使液相中 SO_4^{2-} 浓度增大，可能生成 $HgSO_3SO_4^{2-}$[10] (反应 (7)) 抑制了 Hg^{2+} 继续被还原。随着 O_2 浓度的增大，HSO_3^- 被氧化的速率增大，SO_4^{2-} 在系统中含量增加加速 (反应 (8))，导致转折点提前出现。

$$HSO_{3\,(aq)}^- \leftrightarrow SO_{3\,(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+ \tag{6}$$

$$HSO_{3\,(aq)}^- + H_2O_{(l)} + 1/2O_{2(aq)} \rightarrow SO_{4(aq)}^{2-} + H_{(aq)}^+ + H_2O_{(l)} \tag{7}$$

$$Hg_{(aq)}^{2+} + SO_{3(aq)}^{2-} + SO_{4(aq)}^{2-} \leftrightarrow HgSO_3SO_{4(aq)}^{2-} \tag{8}$$

$$HSO_{3\,(aq)}^- + O_{2(aq)} \rightarrow SO_{4(aq)}^{2-} \tag{9}$$

固定 SO_3^{2-} 浓度为 5 mmol·L^{-1}(图 7，图 9)，分别在无氧和有氧的条件下对比 Hg^0 的释放情况。实验结果表明，无论无氧还是有氧条件下，pH 增大有助于抑制 Hg^0 的释放。pH 越低，系统中 H^+ 浓度越高，反应 (4) 中平衡向左移动使得系统中的 HSO_3^- 浓度增加，保证反应 (5) 持续进行，对比 pH 较高的情况，系统中的 SO_4^{2-} 浓度更大，Hg^0 的释放急剧下降提前。

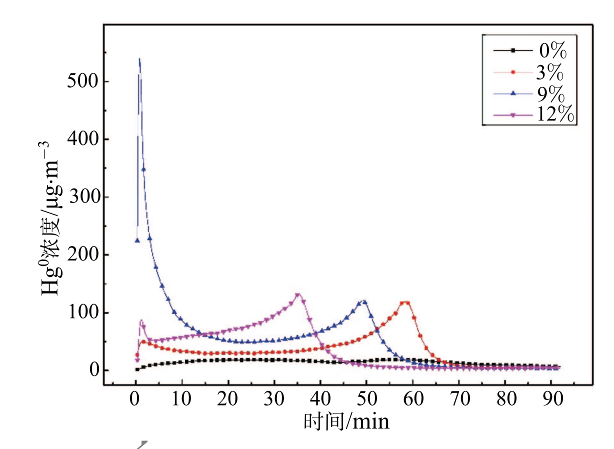


图 8 pH 为 5 时不同氧气气氛对应 Hg^0 的释放曲线

Fig. 8 Hg^0 emission concentration at pH=5 with different O_2 concentration

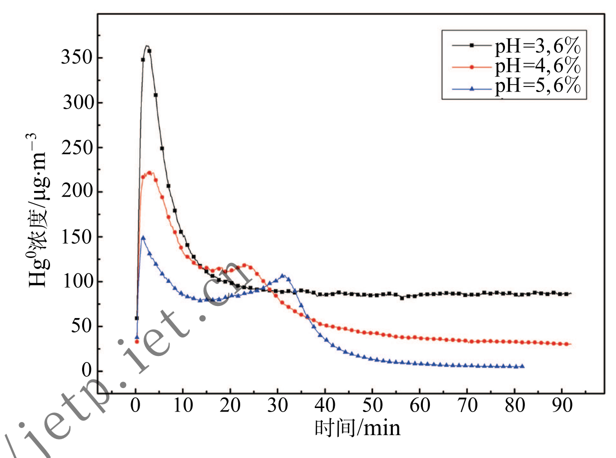


图 9 SO_3^{2-} 浓度为 5 mmol·L^{-1}、6%氧气气氛下 Hg^0 的释放曲线

Fig. 9 Hg^0 emission concentration with SO_3^{2-} concentration 5 mmol·L^{-1} and 6% O_2

3 结 论

在不同 pH 值条件下考察温度、SO_3^{2-} 浓度、O_2 浓度对脱硫浆液中 Hg^{2+} 还原的影响研究，得出如下结论：

1) 相同 pH 值条件下，温度的升高会极大的促进 Hg^{2+} 的还原释放，温度平均升高 5°C，Hg^0 的释放量平均增加 78.5%。降低系统 pH 值，会促进 Hg^{2+} 的还原。

2) SO_3^{2-} 浓度的增大会在溶液中形成 $Hg(SO_3)_2^{2-}$。在 pH 较低的环境中 $HgSO_3$ 质子化形成

不稳定的 $HgSO_3H^+$，造成 Hg^{2+} 的还原释放。SO_3^{2-} 浓度增大 1.0 mmol·L^{-1}，Hg^0 的释放量降低约 25%。

3) O_2 的加入会氧化 SO_3^{2-} 造成溶液中 SO_4^{2-} 浓度增大，形成 $HgSO_3SO_4^{2-}$ 抑制 Hg^{2+} 的还原释放。

参 考 文 献

[1] Pirrone N, Cinnirella S, Feng X et al.Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Anthropogenic and Natural Sources [J]. Atmospheric Chemistry and Physics. 2010, 10(13): 5951–5964

[2] 鲍静静, 杨林军, 蒋振华, 等. 湿法脱硫工艺对汞的脱除性能研究进展 [J]. 现代化工, 2008, 28(3): 31–35
BAO Jing-jing, YANG Lin-jun, JIANG Zhen-hua et al. Advances in Mercury Removal Performance of Wet Flue Gas Desulphurization Technology [J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28 (3): 31–35

[3] Srivastava R K, HutsonN, Martin B et al. Control of Mercury Emissions From Coal-fired Electric Utility Boilers [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5): 1385–1393

[4] Wu Cheng-Li, Cao Yan, He Cheng-Chun et al. Study of Elemental Mercury Re-emission Through a Lab-scale Simulated Scrubber [J]. Fuel, 2010, 89: 2072–2080

[5] Chang J C, Ghorishi S B. Simulation and Evaluation of Elemental Mercury Concentration Increase in Flue gas Across a Wet Scrubber [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37: 5763–5766

[6] Omin Naruhito, Romero Carlos E, Kikkawa Hirofumi et al. Study of Elemental Mercury Re-emission in a Simulated Wet Scrubber [J]. Fuel, 2012, 91: 93–101

[7] Van Loon L L, Mader E, Scott S L. Reduction of the Aqueous Mercuric Ion by Sulfite: UV Spectrum of $HgSO_3$ and Its Intramolecular Redox Reaction [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104: 1621–1626

[8] Wang Yun-Jun, Liu Yue, Wu Zhong-Biao. Experimental Study on the Absorption Behaviors of Gas Phase Bivalent Mercury in Ca-based wet Flue Gas Desulfurization Slurry System [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1-3): 902–907

[9] Van Loon L L, Mader E A, Scott S L. Sulfite Stabilization and Reduction of the Aqueous Mercuric Ion: Kinetic Determination of Sequential Formation Constants [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2001, 104: 3190–3195

[10] Liu Yue, Wang Yue-Jun, Wu Zhong-Biao et al. A Mechanism Study of Chloride and Sulfate Effects on Hg^{2+} Reductionin Sulfite Solution [J]. Fuel, 2011, 90: 2501–2507